

PCT/JP03/14666

日本国特許庁

04.11.03

BEST AVAILABLE COPY JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2002年11月 1日

出願番号  
Application Number:

特願2002-320568

[ST. 10/C]:

[JP2002-320568]

RECEIVED	
19 DEC 2003	
WIPO	PCT

出願人  
Applicant(s):

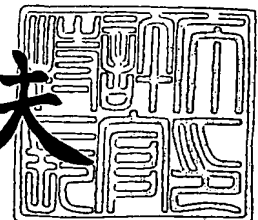
独立行政法人物質・材料研究機構  
JFEスチール株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3101120

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NP02459-YI  
【提出日】 平成14年11月 1日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C22C 38/00  
C22F 1/00  
【発明の名称】 耐酸化性高C r フェライト系耐熱鋼の製造方法  
【請求項の数】 6  
【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材

料研究機構内

【氏名】 板垣 孟彦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材

料研究機構内

【氏名】 鳥塚 史郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材

料研究機構内

【氏名】 九津見 啓之

【特許出願人】

【識別番号】 301023238

【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【特許出願人】

【識別番号】 000004123

【氏名又は名称】 日本鋼管株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093230

【弁理士】

【氏名又は名称】 西澤 利夫

【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 3,500円

【その他】 国等以外の全ての者の持分の割合 1 / 6

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐酸化性高Crフェライト系耐熱鋼の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Crの含有量が15mass%以下のフェライト系耐熱鋼で、少なくとも表面深さで10 $\mu$ mの領域が、伸長したフェライト粒からなる加工組織であるか、フェライトの粒径が3 $\mu$ m以下の微細組織であり、表面に保護皮膜を有することを特徴とする鋼。

【請求項2】 伸長したフェライト粒の短径が5 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1の鋼。

【請求項3】 伸長したフェライト粒の短径が3 $\mu$ m以下であるか、フェライトの粒径が1 $\mu$ m以下である1または2の鋼。

【請求項4】 400℃～800℃の範囲で加工を施し、少なくとも表面10 $\mu$ mの領域が加工組織または微細フェライト粒組織を形成し、予備酸化処理を行なって、保護皮膜を形成することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの鋼の製造方法。

【請求項5】 加工を行う際の加工度が真ひずみが0.7以上であることを特徴とする請求項4の製造方法。

【請求項6】 予備酸化処理を大気雰囲気中で400℃～800℃の温度で30分～90分間の保持として行うことを特徴とする請求項4または5の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は火力発電ボイラや化学工業装置などの高温および低酸素分圧雰囲気下で使用されるフェライト系耐熱鋼の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

我が国では全電力需要の約60%が化石燃料を使った火力発電により供給されているが、この化石燃料を燃焼させるには多量の二酸化炭素が排出される。

## 【0 0 0 3】

一方、地球温暖化防止に向けての二酸化炭素の排出規制や資源エネルギーの有効利用の観点から火力発電プラントの発電効率を高めることが強く求められている。火力発電プラントのような高温・高圧に耐える材料としては、耐熱鋼や耐熱合金が使用されているが、このような耐熱鋼や耐熱合金を大気雰囲気中で使用する場合には、表面に緻密な酸化物皮膜が形成されてこれが保護層として機能する。

## 【0 0 0 4】

しかしながら、火力発電ボイラのように高温水蒸気中で、低酸素分圧雰囲気下では酸素の供給が十分でなく酸化物の保護皮膜が形成されないため大気雰囲気中で使用する装置に比べて酸化損傷が大きくなる。

## 【0 0 0 5】

一般に、Crの含有量が25mass%以上のCr含有耐熱鋼や耐熱合金は高温水蒸気雰囲気下でも耐酸化性の保護皮膜が形成されるため優れた耐酸化性を示す。

## 【0 0 0 6】

また、Crの含有量が20mass%前後のCr含有耐熱鋼や耐熱合金ではショットピーニングのような機械的処理を行なって基材の表面を改良したり、結晶粒微細化などの方法によって耐酸化性の保護皮膜を形成することが可能である。

## 【0 0 0 7】

ところがCr含有量が15mass%以下の高Crフェライト系耐熱鋼では、Crの量が少ないため耐酸化性の保護皮膜の形成に必要なCr酸化物が十分に供給できない。そこで、これまでに、Cr含有量が15mass%以下の高Crフェライト系耐熱鋼の耐酸化性を改良する方法として、クロム(Cr)やケイ素(Si)を増加させたり、パラジウム(Pd)や白金(Pt)などを添加する方法が試みられているが(例えば、文献1-4を参照)、材質の低下を引き起こしたり、パラジウム(Pd)や白金(Pt)等の元素を添加することによる高価格化が避けられなかった。このようにCr含有量が15mass%以下、たとえば9~12mass%の高Crフェライト系耐熱鋼の耐酸化性を改良する有効な方法は未だ実現されていない。

## 【0 0 0 8】

## 【文献】

- 1 ; 特開 2002-69531 号公報
- 2 ; 特開 2001-192730 号公報
- 3 ; 特開平 11-61342 号公報
- 4 ; 特開平 10-287960 号公報

この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、高温水蒸気中の低酸素分圧雰囲気下でも耐酸化性の保護皮膜が形成される高 Cr フェライト耐熱鋼を提供することを課題としている。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するためのものとして、以下のとおりの発明を提供する。

## 【0010】

すなわち、この出願の発明は、第 1 には、Cr の含有量が 15 mass% 以下のフェライト系耐熱鋼で、少なくとも表面深さで 10  $\mu$ m の領域が、伸長したフェライト粒からなる加工組織であるか、フェライトの粒径が 3  $\mu$ m 以下の微細組織であり、表面に保護皮膜を有する鋼を提供するものである。そして、第 2 には、伸長したフェライト粒の短径が 5  $\mu$ m 以下であることを特徴とする鋼を、また、第 3 には、伸長したフェライト粒の短径が 3  $\mu$ m 以下であるか、フェライト粒径が 1  $\mu$ m 以下である鋼を提供するものである。

## 【0011】

この出願の発明は、第 4 には、400℃～800℃の範囲で加工を施し、少なくとも表面 10  $\mu$ m の領域が加工組織または微細フェライト粒組織を形成し、予備酸化処理を行なって、保護皮膜を形成する請求項 1 ないし 3 の鋼の製造方法を提供し、第 5 には、加工を行う際の加工度が真ひずみで 0.7 以上である製造方法を、そして、第 6 には、予備酸化処理を大気雰囲気中で 400℃～800℃の温度で 30 分～90 分間の保持として行う製造方法を提供する。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記のとおりの特徴を有するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

#### 【0013】

なによりもまず特徴的なことは、この出願の発明は高温水蒸気中や低酸素分圧雰囲気下で、Crの含有量が15mass%以下の高Crフェライト系耐熱鋼の耐酸化性を改良するに際し、クロム (Cr) やケイ素 (Si) の組成を増加したり、パラジウム (Pd) や白金 (Pt) のような元素を添加するのではなく、特定の加工や熱処理によって耐酸化性を改良していることである。このため、この出願の発明の耐酸化性改良法で得られる高Crフェライト系耐熱鋼は、組成本来の物理的特性や化学的特性を阻害しないという利点を有している。

#### 【0014】

一般に、Crの含有量が15mass%を超える場合には、前記のとおり、ショットピーニング等の機械的処理をして鋼材の表面層を改質したり、粒径10～50  $\mu$ m程度の比較的大きな結晶粒微細化処理をすることによって耐酸化性の保護皮膜を生成させることができるが、Crの含有量が15mass%以下の高Crフェライト系耐熱鋼では、このような処理を用いても耐酸化性の保護皮膜が形成されない。それと言うのも、Crの含有量が15mass%以下の量だと粒径10～50  $\mu$ m程度の結晶粒微細化処理をしてもCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする保護皮膜を形成するのに必要なCrを十分に、しかも均等に拡散させることができないからである。そのため高温水蒸気中で耐酸化性の保護皮膜を形成させることができない。

#### 【0015】

そこで、この出願の発明でまず重要なことは、高Crフェライト系耐熱鋼に温間強加工を行なって歪みエネルギーを高度に蓄積させるか、あるいは結晶粒径2  $\mu$ m以下の微細組織を形成させることである。この出願の発明における歪みエネルギーを高度に蓄積あるいは結晶粒径3  $\mu$ m以下の微細組織を形成させる理由としては、歪みエネルギーが高度に蓄積された鋼材は容易に再結晶して超微細粒組織が形成される。そして、この超微細粒組織の形成にともなって粒界面積が増大し、このことがクロム (Cr) の拡散促進に寄与することになる。そして、このクロム (Cr) が均等に拡散することによってクロム酸化物 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が形成されて耐

酸化性の保護皮膜として機能する。このようにこの出願の発明においては、歪みエネルギーを高度に蓄積する。またフェライト粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の超微細粒組織にすることは高度に蓄積された歪みエネルギーの一形態と言える。

#### 【0016】

この出願の発明における歪みエネルギーを高度に蓄積させたり、フェライト結晶粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の微細組織を形成させるには、通常用いられている圧延や鍛造など加工熱処理によっては形成することができない。歪みエネルギーを高度に蓄積させたり、結晶粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の微細結晶粒組織を形成させるためには歪み速度  $0.1\ \text{sec}^{-1}$  以上で加工率（断面減少率）70%以上の温間加工処理を行なうことが望ましい。加工率が70%未満の場合には、所要の歪みエネルギーの蓄積は充分でなく、予備酸化処理後においても保護皮膜の生成とその使用はあまり期待できない。

#### 【0017】

なお、温間強加工については、好ましくは  $400^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で行うこととする。そして、このような条件で歪みを形成させることで伸長したフェライト粒あるいは微粒子を生成させることが可能となる。

#### 【0018】

伸長したフェライト粒の形態としては短径が  $5\ \mu\text{m}$  以下、特に好ましくは短径が  $3\ \mu\text{m}$  以下であるか、あるいは、フェライト粒の粒径が  $3\ \mu\text{m}$  以下、特に好ましくは粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以下の微粒子である。

#### 【0019】

この出願の発明は、このようにして高Crフェライト系耐熱鋼に温間強加工を行なって歪みエネルギーを高度に蓄積させるか、または結晶粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の微細組織を形成させるものであるが、温間強加工を行なって歪みエネルギーの蓄積あるいは微細結晶組織の形成をしても、それだけで高温水蒸気中で保護皮膜が形成されるわけではない。それに引き続く予備酸化処理によって保護皮膜を生成させることが必要である。予備酸化処理は、大気雰囲気中、あるいは酸素ガス含有の不活性ガス（希ガス、あるいは窒素ガス）雰囲気中で行うのが好ましいが、大気雰囲気中とするのがより实际的である。そして、予備酸化処理は、この大気雰囲気中



で400℃～800℃で30～90分程度の加熱処理を行なうことが好ましい。

#### 【0020】

この熱処理を組み合わせることによって、初めてクロム (Cr) が酸化されて、耐酸化性の保護皮膜として機能するCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成される。

#### 【0021】

なお、予備酸化処理における加熱温度と平均結晶粒径との関係は大気雰囲気中の660℃以下の加熱保持試料では0.8μm以下であり、680℃～700℃の加熱保持試料では1～2μmであることが確認されている。

このように、この出願の発明によって、今まで耐酸化性の保護皮膜を形成することができなかったCr含有量が15mass%以下の高Crフェライト系耐熱鋼に耐酸化性の保護皮膜を形成することが可能になり高Crフェライト耐熱鋼の用途が大幅に拡大する。そして、この出願の発明は熱処理を利用するものであり、高Crフェライト系耐熱鋼としての組成に何らの変化がないという利点を有している。そして、形成される保護皮膜は薄く密着性が高いので剥離しにくいため剥離したスケールが配管を閉塞したり、タービン翼を磨耗させたりする危険性が大幅に減少するという効果を奏するものである。

#### 【0022】

なお、この出願の発明が対象としている高Crフェライト系耐熱鋼にはCrが15mass%以下で含有されている各種の組成のものが含まれる。

たとえば、Crは7mass%～15mass%が含まれる。

#### 【0023】

鋼、たとえば、ASME SA335 P91もしくはASME SA 213 T91に規定されている高Crフェライト耐熱鋼が含まれる。これを総称して、この出願の発明では高フェライト「系」と規定している。

#### 【0024】

##### 【実施例】

##### <実施例>

Mod. 9Cr-1Mo鋼を500℃で70%の圧縮加工を行った後、微細組織領域および加工組織領域が表面に露出するように切断・研磨して、大気雰囲気中

で650℃で1hの予備酸化処理した後、この試験片を650℃/100hの水蒸気酸化した後の強加工部の断面SEM写真が図1である。表面にはCrリッチ(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の保護皮膜(厚さ0.1μm以下)が生成しているのが認められた。また、保護皮膜下の微細組織領域のフェライト粒の結晶粒径は1.0μm以下であった。また、保護皮膜下の加工組織領域の伸長フェライトの短径は3μmであった。

#### 【0025】

##### <比較例1>

Mod. 9Cr-1Mo鋼を大気中680℃で1hの予備酸化処理したものを650℃/100hの水蒸気酸化した。図2はその断面SEM写真であるが、加速酸化をおこしてFeリッチの2層スケール(厚さ約60μm)が厚く成長していた。フェライト粒の平均結晶粒径は7μmであった。

#### 【0026】

このことと、実施例との対比から、耐水蒸気酸化性を有する保護皮膜の形成には高度の歪みエネルギーの蓄積あるいは微細結晶組織の形成が必要であることが確認された。

#### 【0027】

##### <比較例2>

実施例1と同様の方法で、Mod. 9Cr-1Mo鋼を500℃で70%の圧縮加工を行った後、予備酸化処理をしないで、試験片を650℃/3hの水蒸気酸化して観察した。図3はこの時の強加工部の断面SEM写真である。2層スケール(厚さ約10μm)が形成されているのが認められた。

#### 【0028】

##### 【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、従来不可能とされていた、Cr含有量が15%以下の高Crフェライト鋼に、薄く、密着性のよい酸化防止皮膜の形成が可能になる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

温度 5 0 0 ℃での圧縮加工の後、大気中で 6 4 0 ℃／1 h の予備酸化処理を行なった後、6 5 0 ℃／1 0 0 h の水蒸気酸化を行なった後の強加工部の断面 S E M 写真である。

【図 2】

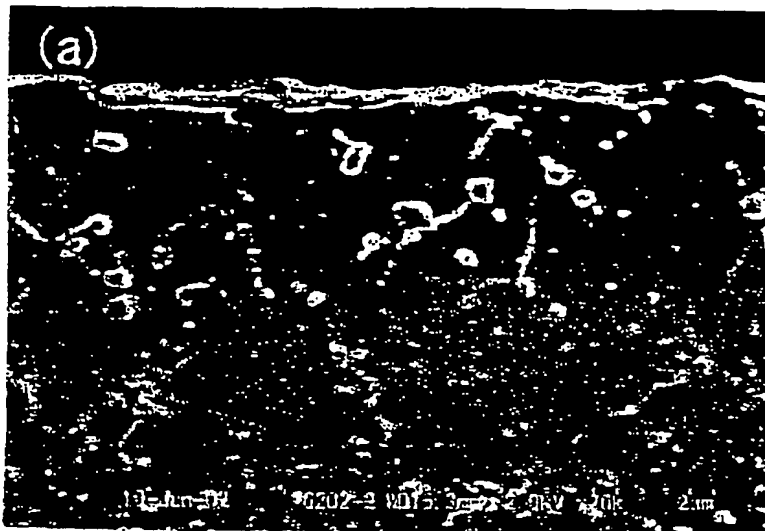
温度 5 0 0 ℃での圧縮加工の後、大気中で 6 4 0 ℃／1 h の予備酸化処理を行なった後、6 5 0 ℃／1 0 0 h の水蒸気酸化を行なった後の弱加工部の断面 S E M 写真である。

【図 3】

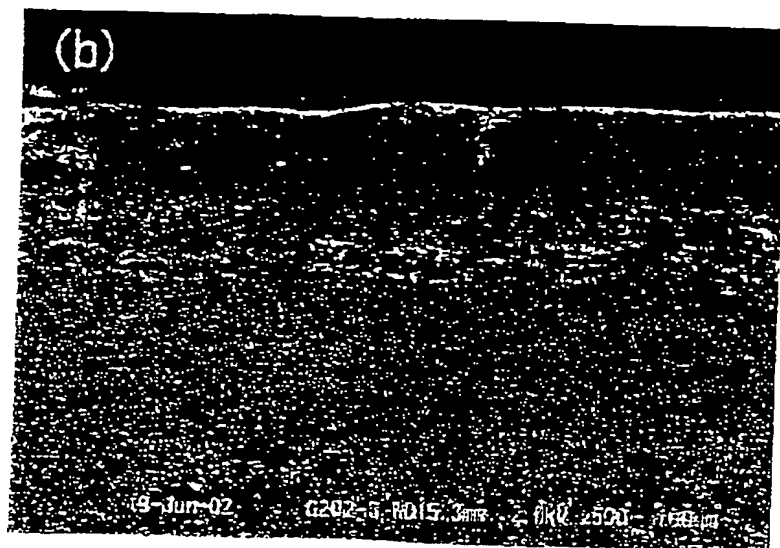
温度 5 0 0 ℃での圧縮加工の後で予備酸化処理を行わずに 6 5 0 ℃／3 h の水蒸気酸化を行なった後の強加工部の断面 S E M 写真である。

【書類名】 図面

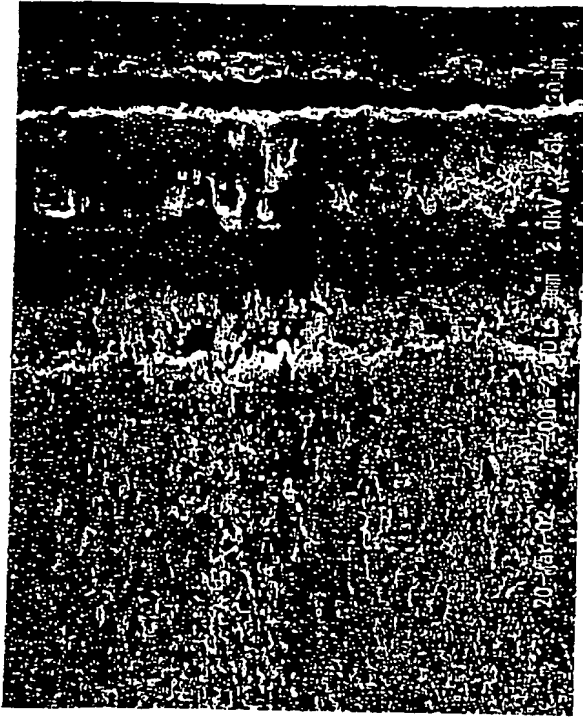
【図1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温強度の低下や靱性の低下を生じることなく耐酸化性が改良された高Crフェライト系耐熱鋼を提供する。

【解決手段】 高Crフェライト系耐熱鋼を（Cr含有量15mass%以下）で、少なくとも表面深さが10 $\mu$ mの領域が、伸長したフェライト粒からなる加工組織であるか、あるいはフェライト粒径3 $\mu$ m以下の微細結晶粒組織を有し、表面に保護皮膜を有している。

【選択図】 図1

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)  
【整理番号】 2002-00920  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2002-320568  
【承継人】  
    【識別番号】 000001258  
    【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社  
    【代表者】 数土 文夫  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 商業登記簿謄本 ( J F E スチール )     1  
    【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 8 0  
    【物件名】 商業登記簿謄本 ( J F E エンジニアリング )     1  
    【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 8 0  
    【物件名】 承継証明書     1  
    【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 8 0  
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 0 5 6 8
受付番号	5 0 3 0 0 8 3 3 9 7 2
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	田丸 三喜男 9 0 7 9
作成日	平成 1 5 年 8 月 5 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 5月20日
【承継人】	申請人
【識別番号】	000001258
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
【氏名又は名称】	J F E スチール株式会社



特願 2002-320568

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構

特願 2002-320568

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004123]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1990年 8月10日

新規登録

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号  
日本鋼管株式会社

2. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

2003年 4月 1日

名称変更

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号  
JFEエンジニアリング株式会社

特願 2002-320568

出願人履歴情報

識別番号

[000001258]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

氏 名

川崎製鉄株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月 1日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

氏 名

JFEスチール株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**